

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-115886

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

21/3065

21/304

3 4 1 V

H 0 1 L 21/ 302

N

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平7-23490

(22)出願日 平成7年(1995)1月17日

(31)優先権主張番号 特願平6-225494

(32)優先日 平6(1994)8月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72)発明者 波多野 達夫

山梨県韭崎市藤井町北下条2381番地の1

テル・エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 村上 誠志

山梨県韭崎市藤井町北下条2381番地の1

テル・エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 多田 國弘

東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エ

レクトロン株式会社内

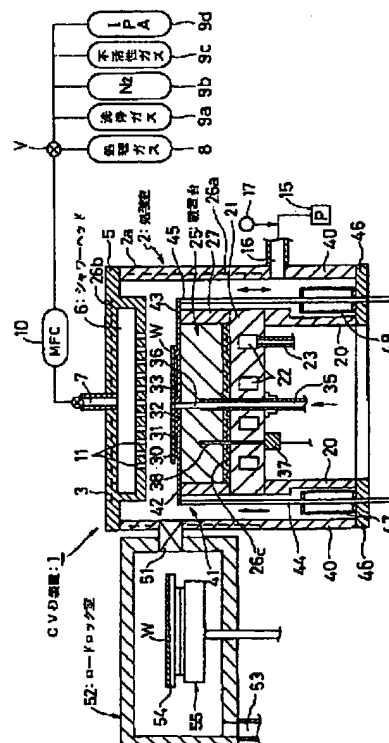
(74)代理人 弁理士 亀谷 美明 (外1名)

(54)【発明の名称】 処理装置及びドライクリーニング方法

(57)【要約】

【目的】 T i や T i N に最適なドライクリーニング方法を提案する。

【構成】 本発明によれば、T i や T i N のような金属物質又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくとも三塩化窒素を含むガスを用いるので、クリーニング時には、反応生成物として塩化物が生成する。かかる塩化物は、T i や T i N をフッ素系のクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物であるフッ化物よりも蒸気圧が高く、容易に気相化するので、処理室内に堆積することなく除去可能である。また、クリーニングガスとして、フッ素系のガスを使用した場合には、後処理として、I P A を添加することにより、蒸気圧の低いフッ化物を蒸気圧の高いアルコキシドへ転換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置において、少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けたことを特徴とする、処理装置。

【請求項2】 処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置において、少なくともフッ化物を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段と、少なくともアルコール類を含むガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段とを設けたことを特徴とする、処理装置。

【請求項3】 前記フッ化物は、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) であることを特徴とする、請求項2に記載の処理装置。

【請求項4】 前記金属又はその化合物は、チタン ( $\text{Ti}$ ) 又はチタンナイトライド ( $\text{TiN}$ ) であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の処理装置。

【請求項5】 前記アルコール類は、イソプロピルアルコールであることを特徴とする、請求項2～4のいずれかに記載の処理装置。

【請求項6】 前記クリーニングガスは、さらに窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の処理装置。

【請求項7】 前記クリーニングガスは、不活性ガスを含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の処理装置。

【請求項8】 処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法であって、少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入することを特徴とする、ドライクリーニング方法。

【請求項9】 処理室内に收容された被処理体に対して金属又はその化合物を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法であって、少なくともフッ化物を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入し所定のクリーニングを行った後に、少なくともアルコール類を含むガスを前記処理室内に導入することを特徴とする、ドライクリーニング方法。

【請求項10】 前記フッ化物は、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) であることを特徴とする、請求項9に記載の処理装置。

【請求項11】 前記金属又はその化合物は、チタン ( $\text{Ti}$ ) 又はチタンナイトライド ( $\text{TiN}$ ) であることを特徴とする、請求項8又は9に記載の処理装置。

【請求項12】 前記アルコール類は、イソプロピルアルコールであることを特徴とする、請求項9～11のいずれかに記載の処理装置。

【請求項13】 前記クリーニングガスは、さらに窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むことを特徴とする、請求項8～12のい

ずれかに記載の処理装置。

【請求項14】 前記クリーニングガスは、不活性ガスを含むことを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は処理装置及びそのドライクリーニング方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】 従来より、半導体ウェハの製造工程において、半導体ウェハなどの被処理体に対して、減圧CVD装置などの処理装置を用いて、チタンやチタンナイトライドなどの金属又はその化合物が成膜処理され、例えば半導体素子の配線材料として使用されている。かかる金属又はその化合物の成膜工程では、所定の減圧雰囲気調整された処理室内の載置台上に被処理体を載置して、その載置台に内蔵された加熱源により被処理体を所定の温度にまで加熱するとともに、処理ガス導入口より上記金属又はその化合物を含む処理ガスを導入することにより、成膜処理が行われる。

20 【0003】 ところで、上記のような成膜処理を実施すると、被処理体のみならず処理容器の内壁やその他の治具類にも金属又はその化合物の膜が被着する。この処理容器などに被着した膜は、やがて膜剥がれなどによるパーティクル発生の原因となり、飛散して被処理体に付着して、被処理体の歩留まりを低下させるおそれがある。そのため、ある頻度で処理室内に対して、HF溶液などのクリーニング溶液によるウェット洗浄、あるいは $\text{NF}_3$ ガスや $\text{ClF}_3$ ガスなどのクリーニングガスによるドライ洗浄を施していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 特に、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対しては、従来より、 $\text{NF}_3$ ガスや $\text{Cl}_2$ ガスによるプラズマクリーニングが行われていた。かかるプラズマクリーニングでは、活性種の存在するプラズマの周辺では良好なクリーニング効果が得られるが、その他の部分においては十分なクリーニング効果を得られないという問題点があった。特に、枚葉式の成膜装置であれば、処理室の容積が小さいため、プラズマクリーニングを実施することが可能であるが、パッチ式の成膜装置の場合には、反応容器の容積が大きくなるため必要な個所全てに対して均一にプラズマクリーニングを施すことは困難であった。

【0005】 またプラズマレスのドライクリーニング方法としては、 $\text{ClF}_3$ ガスを使用する方法が知られている。しかし、クリーニングを施す必要のある場所全てを昇温する必要があるため、成膜用の加熱手段とは別個に、クリーニング用の加熱手段を設けねばならず、装置構成が複雑となる上、部材によっては昇温により損傷を被るおそれがあり問題となっていた。

【0006】またチタンやチタンナイトライドをフッ素化合物、例えば $\text{NF}_3$ や $\text{ClF}_3$ などのクリーニングガスでクリーニングした場合には、例えば、反応式 $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$ により生成するチタンのフッ化物( $\text{TiF}_4$ )の蒸気圧が低いので、処理室内に残留して、汚染の原因となるため、その対策が問題となっていた。

【0007】本発明は、上記のようなチタンやチタンナイトライドなどの金属又はその化合物に対する従来のドライクリーニング技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、常温にて処理が可能であり、装置に対するダメージを極力小さく抑えることが可能であり、さらに汚染の原因となるフッ化物が生成しないドライクリーニングを施すことができる処理装置及びそのドライクリーニング方法を提供することである。

【0008】本発明のさらに別な目的は、チタンやチタンナイトライドをフッ素系のガス、例えば $\text{NF}_3$ や $\text{ClF}_3$ などのクリーニングガスでクリーニングした場合であっても、その反応生成物であるフッ化物を常温で容易に除去することが可能な処理装置及びそのドライクリーニング方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の第1の観点によれば、処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン( $\text{Ti}$ )又はチタンナイトライド( $\text{TiN}$ )を成膜させる処理装置に、少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けている。

【0010】さらに本発明の第2の観点によれば、処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン( $\text{Ti}$ )又はチタンナイトライド( $\text{TiN}$ )を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法は、少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を含むクリーニングガス、あるいは少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び不活性ガスを含むクリーニングガスを前記処理室内に導入することとしている。

【0011】さらに本発明の第3の観点によれば、処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン( $\text{Ti}$ )又はチタンナイトライド( $\text{TiN}$ )を成膜させる処理装置に、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )や三フッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入するためのガス導入手段を設けるとともに、さらに前記処

理室内にアルコール類、例えばイソプロピルアルコール( $\text{IPA}$ )を導入するためのガス導入手段を設けている。

【0012】さらに本発明の第4の観点によれば、処理室内に収容された被処理体に対して金属又はその化合物、例えばチタン( $\text{Ti}$ )又はチタンナイトライド( $\text{TiN}$ )を成膜させる処理装置のドライクリーニング方法は、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )や三フッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスを前記処理室内に導入して、所定のドライクリーニング処理を実施した後に、前記処理室内にアルコール類、例えばイソプロピルアルコール( $\text{IPA}$ )を導入することとしている。

【0013】

【作用】本発明の第1及び第2の観点によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくとも三塩化窒素を含むクリーニングガスを用いるので、クリーニング時には、例えば反応式 $(6\text{TiN} + 8\text{NCl}_3 \rightarrow 6\text{TiCl}_4 + 7\text{N}_2)$ で表される化学反応により、反応生成物として塩化物が生成する。ここで、チタンやチタンナイトライドをフッ素系のクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物であるフッ化物、例えば $\text{TiF}_4$ の沸点が $284^\circ\text{C}$ である。これに対して、チタンやチタンナイトライドを本願のような塩素系のクリーニングガス、例えば三塩化窒素を含むクリーニングガスにより処理した場合の反応生成物である塩化物、例えば $\text{TiCl}_4$ の沸点は $136.4^\circ\text{C}$ である。従って、本発明の実施例により生じた反応生成物は、容易に気相化するので、処理室内に堆積することなく除去可能である。

【0014】なお、三塩化窒素が反応性が強く危険なガスであるが、クリーニングガスに三塩化窒素に加えて窒素ガスを含有させることにより、反応系の平衡を逆に作用させ、反応を抑制することが可能である。さらにクリーニングガスに不活性ガス、例えばヘリウム( $\text{He}$ )、ネオン( $\text{Ne}$ )、アルゴン( $\text{Ar}$ )、クリプトン( $\text{Kr}$ )、キセノン( $\text{Xe}$ )、ラドン( $\text{Ra}$ )などを含有させることにより希釈し、反応性を調整することが可能である。また、本発明を適用できる金属又はその化合物としては、チタンやチタンナイトライドに限定されず、その塩化物の蒸気圧がそのフッ化物の蒸気圧よりも高い金属又はその化合物に対して適用することが可能である。

【0015】さらに本発明の第3及び第4の観点によれば、チタンやチタンナイトライドのような金属又はその化合物に対するクリーニングガスとして、少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )や三フッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスを用いるので、クリーニング時には、例えば反応式 $(6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2)$ で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物( $\text{TiF}_4$ )が生成する。このフッ

化物、例えば四フッ化チタン ( $TiF_4$ ) は、上述のように沸点が  $284^\circ C$  であるため、そのままでは気相化し難い物質である。しかし、本発明によれば、さらに後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを前記処理室内に導入することにより、フッ化物を蒸気圧の高いアルコキシドへ転換する。例えば反応式 ( $TiF_4 + IPA \rightarrow Ti(OR)_4 + 4HF$ ) で表される化学反応により、沸点が  $284^\circ C$  の四フッ化チタン ( $TiF_4$ ) は、沸点が  $58^\circ C$  のテトライソプロポキシチタン ( $Ti(i-OC_3H_7)_4$ ) に変換される。変換後のアルコキシドは蒸気圧が高いので、容易に気相化し、処理室外に排気することが可能である。

【0016】なお、フッ素系ガスをクリーニングガスとして使用する場合であっても、クリーニングガスや、その後処理で使用されるアルコール類に、窒素ガスや、不活性ガス、例えばヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe)、ラドン (Ra) などを含有させることにより希釈し、反応性を調整することが可能である。また、本発明を適用できる金属又はその化合物としては、チタンやチタンナイトライドに限定されず、そのフッ素系ガスによりクリーニングした後の反応生成物が、後処理のアルコール類と反応して、蒸気圧がその生成物よりも高いアルコキシドに変換する金属又はその化合物に対して適用することが可能である。

【0017】

【実施例】以下に添付図面を参照しながら、本発明を枚葉式のCVD装置に適用した一実施例について詳細に説明する。

【0018】【第1実施例】図1は第1実施例にかかる枚葉式の抵抗加熱型CVD装置1の断面を模式的に示しており、このCVD装置1は、所定の減圧雰囲気中にまで真空引き自在な略円筒状の処理室2を有している。処理室2の側壁2aは例えばアルミニウムなどから構成され、その内部にはヒータなどの加熱装置26aが内装されており、成膜処理時や後述するクリーニング時に、側壁2aを所望の温度、例えば常温から  $250^\circ C$  にまで昇温させることが可能である。

【0019】処理室2の天井面3は、ヒンジ部5を介して上方に開放自在に構成される。この天井面3の中央には、中空の円筒形状からなるシャワーヘッド6が気密に設けられる。該シャワーヘッド6の上部に処理ガス供給管7が接続され、処理ガス源8より流量制御器 (MFC) 10を介して、所定のプロセスガス、例えばチタン ( $Ti$ ) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド ( $TiN$ ) + フッ化性ガスの混合ガスなどの成膜用処理ガスがシャワーヘッド6に導入される。

【0020】また上記流量制御器 (MFC) 10にはクリーニング用ガス源9a、9b、9c、9dも接続されており、バルブVを切り換えることにより、ドライクリ

ーニング時には、所定のクリーニングガスを上記処理室2内に導入することが可能である。本実施例で使用されるクリーニングガスは、例えば次のようなガスである。

・少なくとも三塩化窒素 ( $NCI_3$ ) 含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $NCI_3$ ) 及び窒素 ( $N_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $NCI_3$ )、窒素 ( $N_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

・少なくともフッ化物、例えば三フッ化塩素 ( $CF_3$ ) や三フッ化窒素 ( $NF_3$ ) を含むクリーニングガス また上記流量制御器 (MFC) 10にはイソプロピルアルコール (IPA) 源9dも接続されており、後述するように、フッ化物によるクリーニング後に、後処理として、IPAを上記処理室2内に導入することが可能である。

【0021】なお上記シャワーヘッド6の下面、即ち後述の載置台25との対向面には、ガス噴出口11が複数穿設されており、前記処理ガス導入管7からシャワーヘッド6内に導入された処理ガスは、これらガス噴出口11を通じて、処理室2内の載置台25に向けて均等に噴き出される。また、シャワーヘッド6にはヒータなどの加熱装置26bが内蔵されており、成膜処理時やクリーニング処理時にシャワーヘッド6を所定の温度、例えば常温  $\sim 250^\circ C$  にまで昇温させることが可能である。

【0022】他方、上記処理室2の底部近傍には、真空ポンプなどの排気手段15に通ずる排気管16が設けられ、該排気管16の途中に上記処理室2内から排気される雰囲気中に飛散しているパーティクルの個数を計数する例えばレーザカウンタなどからなるパーティクルカウンタ17が設けられる。この排気手段15の稼働により、上記処理室2は、所定の減圧雰囲気、例えば  $10^{-6}$  Torrに設定、維持が可能ないように構成されている。なお、この排気手段15としては、オイルフリーのドライポンプを用いることが好ましい。これはクリーニングガスとして三塩化窒素を用いるため、ポンプオイルの劣化やオイル中に混入した塩素によるポンプ本体の劣化を招く可能性が高いためである。

【0023】上記処理室2の底部は、略円筒状の支持体20によって支持された底板21によって構成され、さらにこの底板21の内部には冷却水溜22が設けられており、冷却水パイプ23によって供給される冷却水が、この冷却水溜22内を循環するように構成されている。

【0024】載置台25は上記底板21の上面にヒータなどの加熱装置26cを介して設けられ、さらにこれらヒータ26c及び載置台25の周囲は、断熱壁27によって囲まれている。上記載置台25の上には例えば半導体ウェハなどの被処理体Wが載置される。上記断熱壁27は、その表面が鏡面仕上げされて周囲からの放射熱を反射し、断熱を図るように構成されている。上記ヒータ

26cは絶縁体の中に略帯状の発熱体を所定のパターン、例えば渦巻き状に埋設した構成からなり、処理室2外部に設置された図示しない交流電源から印加される電圧により所定の温度、例えば400℃～2000℃まで発熱して、上記載置台25上に載置された被処理体Wを所定の温度、例えば800℃に維持することが可能である。

【0025】上記載置台25の上面には、被処理体Wを吸着、保持するための静電チャック30が設けられている。この静電チャック30は、被処理体Wを載置保持する面としてポリイミド樹脂などの高分子絶縁材料からなる2枚のフィルム31、32間に銅箔などの導電膜33を挟持した静電チャックシートより構成されており、その導電膜33には、図示しない可変直流電圧源が接続されている。このように、導電膜33に高電圧を印加することにより、上記静電チャック30の上側フィルム31の上面に被処理体Wをクーロン力により吸着保持し得るように構成されている。

【0026】以上のようにして構成された上記載置台25には、その中心部に上記底板21を貫通する伝熱媒体供給管35が嵌入し、更にこの伝熱媒体供給管35の先端に接続された流路36を介して供給された例えばHeガスなどの伝熱媒体が、上記静電チャック30の載置面に載置された被処理体Wの裏面に供給されるように構成されている。

【0027】また上記載置台25中には、温度センサ37の検知部38が位置しており、上記載置台25内部の温度を逐次検出するように構成されている。そしてこの温度センサ37からの信号に基づいて、上記ヒータ26に給電される交流電源のパワー等を制御することにより、上記載置台25の載置面を所望の温度にコントロールできるように構成されている。

【0028】また、上記断熱壁27の側面外周と、上記底板21の側面外周、及び上記支持柱20の側面外周と、上記処理室2の側壁40内周とによって創出される略環状の空間内には、上記載置台25の載置面に載置される被処理体Wを、リフトアップ・リフトダウンさせるためのリフター41が設けられている。

【0029】このリフター41の上部は、円盤状に形成された被処理体Wの周縁の曲率に適合した一对の半環状の載置部材42、43及び当該各載置部材42、43の下面に垂直に設けられている支持柱44、45とによって構成され、被処理体Wは、これら各載置部材42、43の内周周縁部に設けられた適宜の係止部上に載置される。一方前記リフター41の下部構成は、図1に示したように、前記各支持柱44、45の下端部が、前出断熱壁12の側面外周等によって創出される前出略環状の空間内の底部を気密に閉塞している環状の支持板46を上下動自在に貫通して、モータなどの昇降駆動機構（図示せず）に接続されており、当該昇降駆動機構の作動によ

って、図1に示した往復矢印のように上下動する如く構成されている。また処理室2内における上記支持板46と上記支持柱44、45との貫通箇所には、夫々ベローズ47、48が介在しており、これら各ベローズ47、48によって、上記処理室2内の気密性は確保されている。

【0030】以上のように構成されている上記処理室2の外方には、ゲートバルブ51を介して気密に構成されたロードロック室52が設けられており、その底部に設けられた排気管53から真空引きされて、このこのロードロック室52内も、前記処理室2と同様、所定の減圧雰囲気、例えば $10^{-6}$ Torrに設定、維持が可能のように構成されている。

【0031】そしてこのロードロック室52の内部には、やはりゲートバルブを介して隣接しているカセット収納室（図示せず）内のカセットと、上記処理室2内の上記載置台25との間で被処理体Wを搬送させる搬送アーム54を備えた搬送装置55が設けられている。

【0032】本発明の第1実施例にかかる抵抗加熱型CVD装置1は以上のように構成されており、次にその成膜処理時の動作を説明する。処理室2とロードロック室52とが同一減圧雰囲気になった時点で、ゲートバルブ51が開放され、成膜処理される被処理体Wは搬送装置55の搬送アーム54によって、処理室2内の載置台25の上方にまで搬入される。

【0033】このときリフター41の各載置部材42、43は上昇しており、被処理体Wは、これら各載置部材42、43の内周周縁部の係止部上に載置される。そして被処理体Wをそのようにして載置させた後、搬送アーム54はロードロック室52内に後退し、ゲートバルブ51は閉鎖される。

【0034】その後、リフター41の各載置部材42、43は下降して、被処理体Wは載置台25の静電チャック30の載置面に載置され、図示しないの高圧直流電源からの直流電圧を導電膜33に印加させることによって、被処理体Wは、上記電圧印加の際に発生するクーロン力によって当該載置面に吸着保持される。

【0035】しかしてその後、図示しない交流電源からの電力をヒータ26cの発熱体に供給して被処理体Wを所定温度、例えば800℃にまで加熱するとともに、処理ガス導入管7から処理ガス、例えばチタン（Ti）＋不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド（TiN）＋フッ化性ガスの混合ガスを処理室2内に導入すると、被処理体Wの成膜処理が開始されるのである。

【0036】このようにして被処理体Wの表面に対して成膜処理が行われると、処理室2内の部材、特に載置台25からの輻射熱の影響を受けるシャワーヘッド6の周面などといった被処理体W以外の箇所にも、反応生成物が付着する。従って、安定した製品の供給を継続するためには、ある時点において、クリーニングを行い反応生

成物を除去する必要がある。そして、本発明によれば、以下に説明するように第1又は第2ドライクリーニング処理を選択的に実施できる。

【0037】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及び第2ドライクリーニング方法に関する実施例について説明する。

【0038】(1) 第1ドライクリーニング方法

この実施例では、以下に示すクリーニングガスを用いてドライクリーニングを実施する。

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 及び窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、バルブVを切り換えて、所定のクリーニングガスを排気手段15により、0.01 Torr ~ 100 Torr、好ましくは0.1 Torr ~ 1 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室2内に導入する。

【0039】この第1ドライクリーニングによれば、フッ素系ガスによるクリーニングにより生じていたフッ化物よりも蒸気圧が高い、従って沸点が低い塩化物が副生成物として生成する。この副生成物は、処理室の内壁などの付着することなく、容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの発生を未然に防止できる。なおこの実施例において使用するクリーニングガスは、常温において十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。

【0040】また、クリーニングガスとしては、少なくとも三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) 含むクリーニングガスを使用すれば良いが、三塩化窒素 ( $\text{NCl}_3$ ) は反応性が強く危険なガスなので、実際の運用にあたっては、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することが可能である。例えば、10 sccmの三塩化窒素ガスに対して、窒素ガスや不活性ガスを10~100倍の流量分だけ添加することにより、反応を抑制し、装置の損傷を防止することが可能である。

【0041】(2) 第2ドライクリーニング方法

この実施例では、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行う。この第2ドライクリーニング時には、バルブVを切り換えて、所定のクリーニングガスを排気手段15により、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室2内

に、例えば10~500 sccmの流量で導入する。なおこの実施例において使用するクリーニングガスは、常温においても十分な効果を得ることが可能なので、従来の装置のように、クリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度、例えば50~250℃にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。また、クリーニング時の反応速度を調整するために、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することも可能である。

【0042】以上のように、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ ) 又は三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) を含むクリーニングガスによりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば反応式 ( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ ) で表される化学反応により反応生成物としてフッ化物 ( $\text{TiF}_4$ ) が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、上述のように沸点が284℃であるため、そのままでは気相化し難い物質であり、処理室2の側壁2aなどに付着した場合にはパーティクルの原因となり、問題であった。この点、この実施例では、ドライクリーニング後に、後処理として、アルコール類、例えばイソプロピルアルコールを、排気手段15により、例えば0.1 Torr ~ 10 Torr程度の減圧雰囲気調整した上記処理室2内に、例えば10~200 sccmの流量で導入する。その結果、フッ化物は蒸気圧の高いアルコキシドに変換される。例えば反応式 ( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF}$ ) で表される化学反応により、沸点が284℃の四フッ化チタン ( $\text{TiF}_4$ ) は、沸点が58℃のテトライソプロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ) に変換される。このように、本実施例によれば、従来のドライクリーニングではパーティクルの原因となっていたフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易に気相化させ、処理室外に排気することが可能である。

【0043】なお、IPAなどのアルコール類の導入に先立って、窒素ガスや不活性ガスなどを上記処理室2内に導入し、パージ処理を行うことが好ましい。また、上記化学反応は常温においても生じるため、特にクリーニング対象箇所を加熱する必要はない。ただし、必要な場合には、クリーニング対象箇所、例えばシャワーヘッド6や処理室2の側壁2aをヒータ26a、26b、26cにより適当な温度、例えば50~120℃にまで昇温し、クリーニング時間を短縮することも可能であることは言うまでもない。ただし、昇温処理を行う場合には、IPAを導入しながら昇温行うことにより、より効果的にフッ化物を  $\text{Ti}(\text{-OR})_4$  に置換することが可能である。また、IPAの導入時にも反応速度を調整するために、窒素ガスや不活性ガスにより希釈することができる。

【0044】このようにして、所定のドライクリーニングが終了した後、処理室内を真空排気し、再び成膜を行うことが可能である。なお、以上のようなドライクリーニングによりデポを洗浄する時期は、例えば、次のように決定される。

- ・処理室2内に搬入する処理される前の被処理体Wと、処理室2から搬出された処理後の被処理体Wのそれぞれについてパーティクルの付着個数を計数し、それら付着個数の差分が所定数以上となったときにクリーニングを行う。

- ・処理室2から排気管16を通して排気される室内雰囲気中に飛散しているパーティクルの個数をパーティクルカウンタ17で計数し、排気中のパーティクルの個数が所定の個数以上となったときにクリーニングを行う。

- ・処理室2において所定数の被処理体Wを処理したときにクリーニングを行う。

【0045】以上のようにして、ドライクリーニングを行うことによりデポを適宜取り除きつつ、処理を続行する。その際に、第1のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによりクリーニング行っていた従来の処理時に生成したフッ化物よりも蒸気圧が高い、塩化物が生成する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。また第2のドライクリーニング方法によれば、フッ素系ガスによるドライクリーニングにより処理室内に生成したフッ化物を、IPAなどのアルコール類を添加することにより沸点の低いアルコキシドへ転換する。そのため、常温であっても副生成物の気相化が促進され、副生成物を排気することができるので、副生成物が再び処理室内に堆積して、パーティクルの原因となるような事態を回避することができる。以上のように、本発明に基づいて実施されるドライクリーニング方法によれば、被処理体Wのパーティクル汚染防止を図ると共に、装置のダウンタイムを低減させて、稼働率の向上を図ることが可能となる。

【0046】以上、図1に示すような枚葉式の抵抗加熱型CVD装置1に本発明を適用した例について説明したが、本発明はかかる抵抗加熱型CVD装置に限定されず、図2に示すような枚葉式のランプ加熱型のCVD装置にも適用可能である。

【0047】〔第2実施例〕以下、ランプ加熱型のCVD装置に対して本発明を適用した第2実施例について、図2を参照しながら説明する。

【0048】図中102は、被処理体、例えばウェハSに成膜処理を行うための気密に構成された処理室である。この処理室102の頂部には処理ガス供給管131が連結されている。この処理ガス供給管131は、流量制御器(MFC)110及びバルブVを介して、成膜処理用の処理ガス源108、ドライクリーニング用の洗浄

ガス源109a、窒素ガス源109b、不活性ガス源109c、IPA源109dが接続されており、成膜やクリーニングなどの各種処理に応じて所定のガスを供給することが可能のように構成されている。なお、処理ガスとしては、例えばウェハSに処理面にチタンやチタンナイトライド膜を形成するための、チタン(Ti) + 不活性ガスの混合ガスや、チタンナイトライド(TiN) + フッ化性ガスの混合ガスなどを使用することができる。また、上記処理ガス供給管131の下端側にはガス導入室132が形成されている。またガス導入室132の下面側には、処理ガスを処理室102内に例えばシャワー状に供給するためのガス拡散板133が設けられている。なお、ガス導入室132には、ヒータなどの加熱手段134が内装されており、後述するように、成膜処理時又はドライクリーニング時にガス導入室132を所定の温度、例えば50℃～120℃にまで昇温することが可能である。

【0049】上記処理室102内のガス導入室132の下方側には、ウェハSを保持するための載置台141が載置台支持枠142を介して側壁121に設けられている。さらに上記処理室102内には、載置台141に載置されたウェハSの表面(薄膜形成面)の周縁部を覆うために、ウェハSの表面に対して接近離隔自在に、例えばウェハの表面を覆う位置とその上方位置との間で上下するように、リング体105が上下機構144に取り付けられている。このリング体105は、ウェハの周縁部全体を覆うように形成された環状体の押さえリング部151と、押さえリング部151の裏面側に設けられた接触部152とから構成されている。

【0050】上記処理室102の側壁121の一部は載置台141及びその下方領域を囲むように上記処理室102の内部へ突出して形成されており、この突出部121aの内周縁部の上端部は、ウェハが載置台141上へ載置され、リング体105がウェハ表面の周縁部を覆うときには、上記リング体105の外周縁部の下端部との距離が例えば0.5～3mmとなるように設定されており、この側壁121の突出部121aとリング体105との間の隙間は後述のパージガスの流路を成している。また上記側壁121及び上記処理室102の天井壁121bにはヒータなどの加熱手段122及び126が内装されており、後述するドライクリーニング時に上記処理室102の内壁121、121bを所定の温度、例えば50℃～120℃にまで昇温することが可能のように構成されている。さらに上記処理室102の底壁124及び側壁121の突出部121aには、ウェハの裏面、すなわち載置台141の方向へ向かって窒素ガスから成るパージガスを供給するためのパージガス供給路125が形成されている。

【0051】上記処理室102の底部には、例えば石英製の透過窓161が取り付けられ、この透過窓161を

介して加熱室162が配設されている。この加熱室162にはウェハを加熱するための加熱手段をなす複数の加熱ランプ163が上下2枚の回転板164、165の所定位置に固定されており、この回転板164、165は回転軸166を介して回転機構167に接続されている。また加熱室162の側部には、冷却エア導入することにより上記処理室102内及び透過窓161の過熱を防止するための冷却エア導入口168が設けられている。

【0052】次に上記のように構成された枚葉式のラン  
プ加熱式CVD装置を用いた成膜工程と、処理容器内の  
ドライ洗浄工程について説明する。成膜処理時には、ま  
ず被処理体であるウェハを、図示しない搬送アームによ  
り図示しない搬出入口を介して載置台141上に載置  
し、その後リング体105を上下機構144により下降  
させてウェハの表面の周縁部を押圧する。次いで加熱手  
段163を作動させて、ウェハを例えば350～500  
℃に加熱するとともに、図示しない真空ポンプにより排  
気孔123を介して排気しながら、処理ガス供給管13  
1よりガス導入室132を介して、所定の処理ガス、例  
えばチタン(Ti)+不活性ガスの混合ガスや、チタン  
ナイトライド(TiN)+フッ化性ガスの混合ガスを、  
例えば10～200sccmの流量で処理室102内に  
供給し、処理室102内を所定の圧力に維持する。そし  
て、処理ガスはウェハの熱により分解されて、例えばチ  
タンが生成され、ウェハの表面にチタン又はチタンナ  
イトライドが膜状に堆積される。このようにして、ウェ  
ハの成膜処理を行った後、リング体105を上下機構14  
4によりウェハの上方へ引き上げ、ウェハの表面の周  
縁部から取り外し、ウェハを図示しない搬送アームによ  
り図示しない搬出入口を介して、処理室102の外部に搬  
出する。

【0053】そして、成膜処理を反復して行った結果、  
例えば、図示しないパーティクルカウンタにより検出さ  
れるパーティクルの数が所定値に到達し、上記処理室1  
02内の被処理体以外の部分、例えば処理室102の内  
壁部121、121a、121bや、石英で構成されて  
いる透過窓161部分にチタンやチタンナイトライドが  
被着し、パーティクルの発生源となったり、透過窓16  
1が曇って加熱効率が劣化したと判断された場合には、  
本発明に基づいて、第1又は第2ドライクリーニング処  
理が選択的に施される。

【0054】次に、本発明に基づいて実施可能な第1及

・少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )を  
含むクリーニングガス、

・少なくとも三塩化窒素( $\text{NCl}_3$ )、窒素( $\text{N}_2$ )及び  
不活性ガスを含むクリーニングガス、

この第1ドライクリーニング時には、上記クリーニング  
ガスを、0.01Torr～100Torr、好ましく  
は0.1Torr～1Torr程度の減圧雰囲気  
に調整した上記処理室102内に導入する。そしてこの第1  
ドライクリーニングによれば、フッ素系ガスによりクリー  
ニングにより生じていたフッ化物よりも蒸気圧が高い、  
従って沸点が低い塩化物が副生成物として生成する。こ  
の副生成物は、処理室の内壁などに付着することなく、  
容易に気相化し、真空排気されるので、パーティクルの  
発生を未然に防止できる。

【0056】(2)第2ドライクリーニング方法

この実施例では、三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )又は三フ  
ッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスによりまずド  
ライクリーニングを行う。この第2ドライクリーニング  
時には、上記クリーニングガスを、例えば0.1Torr  
～10Torr程度の減圧雰囲気に調整された上記処  
理室102内に、例えば10～500sccmの流量で  
導入する。

【0057】以上のように、三フッ化塩素( $\text{ClF}_3$ )  
又は三フッ化窒素( $\text{NF}_3$ )を含むクリーニングガスに  
によりまずドライクリーニングを行った場合には、例えば  
反応式( $6\text{TiN} + 8\text{NF}_3 \rightarrow 6\text{TiF}_4 + 7\text{N}_2$ )で表  
される化学反応により反応生成物としてフッ化物( $\text{TiF}_4$ )  
が生成する。このフッ化物、例えば四フッ化チタ  
ン( $\text{TiF}_4$ )は、上述のように沸点が284℃である  
ため、そのままでは気相化し難い物質である。

【0058】この点、この第2ドライクリーニング工程  
では、ドライクリーニング後に後処理として、アルコ  
ール類、例えばイソプロピルアルコールを、例えば0.1  
Torr～10Torr程度の減圧雰囲気に調整した上  
記処理室102内に、例えば10～200sccmの流  
量で導入する。その結果、フッ化物は蒸気圧の高いアル  
コキシドに変換される。例えば反応式( $\text{TiF}_4 + \text{IPA} \rightarrow \text{Ti}(\text{-OR})_4 + 4\text{HF}$ )で表される化学反応に  
より、沸点が284℃の四フッ化チタン( $\text{TiF}_4$ )  
は、沸点が58℃のテトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ )に変換される。このように、従来の  
ドライクリーニングではパーティクルの原因となってい  
たフッ化物をアルコキシドに変換することにより、容易